Zum thermischen Zerfall der Triglyceride.

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität-Würzburg

vorgelegt von

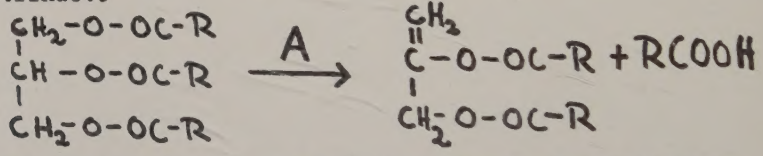
Dipl.Chem. Hermann Reheußer

Referent: Prof.Dr.S.Skraup

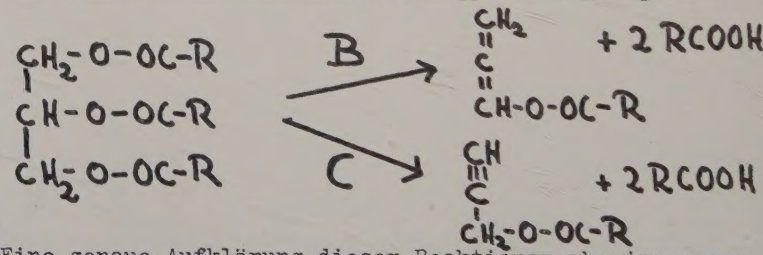
Würzburg 1954.

Zusammenfassender Auszug

Skraup und Hedler(Ber.85/1160/1952) beschäftigten sich mit dem thermischen Verhalten von Glyptalharzen,wobei nachgewiesen wurde,daß beim Nacherhitzen dieser Harze neben fortschreitender Veresterung eine Endiolesterbildung stattfindet.



Bei dem nun weiter untersuchten thermischen Verhalten von Triglyceriden einbasiger Säuren konnte festgestellt werden, daß diese einerseits unter Abspaltung von einem Mol Säure in Endiolester-Schema A-und andererseits unter Abspaltung von zwei Mol Säure in Allenol-bezw.Propargylester übergehen.



Eine genaue Aufklärung dieser Reaktionsmechanismen war von Wichtigkeit für die Veränderlichkeit der Kunststoffe auf Basis der Polyester und für das Verhalten von Fetten bei höherer Temperatur.Für uns war es danach reizvoll,diese Untersuchungen an einfachen Triglyceriden unter stärkerer Variation der verwendeten Säuren zu verallgemeinern.

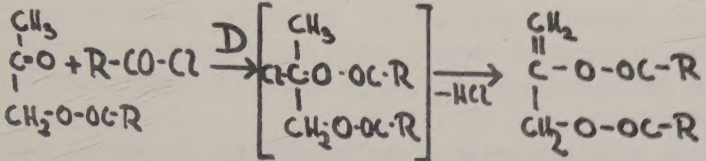
Wir fanden,daß z.B. Glycerintriphenoxacetat bei 345°C unter Abspaltung von Phenoxyessigsäure in den entsprechenden Endiolester übergeht,also durchaus dem Schema A folgt.

R.UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

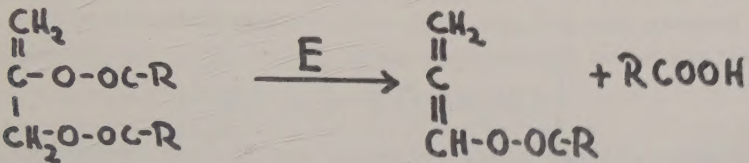
Die Prüfung des weiteren Verlaufs der thermischen Triglyceridspaltung, nämlich die Abspaltung von einem Mol Säure aus dem Endiolester wurde von uns am Beispiel des Propendiol-dibenzoats durchgeführt.

Um dieses-und ähnliche Stoffe-zu synthetisieren gingen wir einen Weg, den wir im Prinzip schon in einer vorhergehenden Arbeit (Skraup/Reheußer, Diplom-Arbeit, Würzburg 1952) erschlossen hatten:

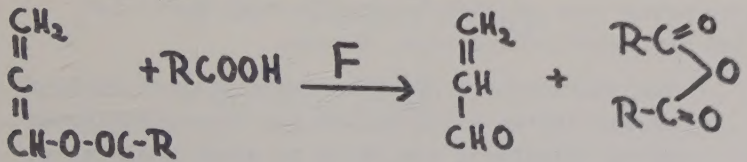
> Aus Acetolbenzoat und Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinntetrachlorid erhielten wir, wohl über die Zwischenstufe des hier nicht weiter interessierenden α-halogenierten Esters, unter Salzsäure-Abspaltung den oben schon erwähnten Ester.



Dieser zerfällt nun thermisch weiter in Allenolester und Säure.

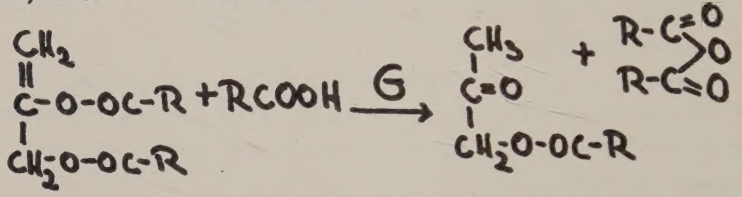


Nun entsteht aber noch, wie Reaktion E zeigt neben Allenolester auch freie Säure. Diese kann auf den Allenolester einwirken (siehe auch Skraup/Ülzmann, Diplom-Arbeit, Würzburg 1949). Am Beispiel des Allenolesters der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure führten wir eine solche Reaktion in Gegenwart von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure aus. Dabei erhielten wir tatsächlich Säureanhydrid und Akrolein in guter Ausbeute.



Eine der Umsetzung des Allenolesters analoge Reaktion zeigt auch der Endiolester. Wir stellten nämlich fest, daß auf

diesen ebenfalls Säure-entstanden nach Schema A-einwirken kann,wobei ein Acetolester und Säureanhydrid entsteht.

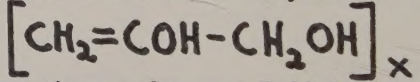


Der gebildete Acetolester kann sich nun weiter mit freier Säure umsetzen-analogReaktion G-unter Bildung von Acetol und Säureanhydrid.

Außer den bisher aufgeführten Reaktionsprodukten fanden wir in den meisten Fällen namhafte Rückstände, welche zunächst als "Harze" angesehen wurden.Es lag jedoch nahe,in ihnen im wesentlichen die Polymerisationsprodukte von Endiol- und Allenolester bezw. Propargylester(Reaktion C) anzunehmen.

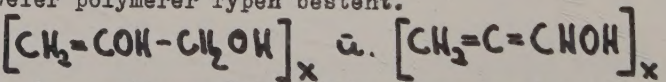
Durch Alkalischmelze einzelner Rückstände wurden unsere Vermutungen voll und ganz bestätigt.

So konnten wir aus dem Rückstand der Glycerintribenzoat= spaltung neben Benzoesäure einen Polyalkohol der Formel



isolieren,welcher einem polymeren Endiolester entspricht.

Aus dem Rückstand der Triglyceridspaltung der 2,4-Dichlor= phenoxyessigsäure erhielten wir ebenfalls einen Polyalkohol, welcher jedoch,wie die Analysen ergaben aus einem Gemisch zweier polymerer Typen besteht.



An einem weiteren Beispiel konnten wir einen dimeren Allenolester bezw.dimeren Propargylester nachweisen, so daß wir abschließend sagen können:

> Der thermische Zerfall der Triglyceride verläuft in der ersten Stufe so,daß der Glycerintriester unter Abspaltung von Säure in einen Endiolester übergeht.
>
> Aus diesem Endiolester kann nocheinmal Säure ab=

gespalten werden(Sekundärreaktion der Triglycerid=
spaltung),wobei Allenolester entsteht.
Aus dem Allenolester wird nun in Gegenwart von
freier Säure Akrolein und Säureanhydrid gebildet.

Eine entsprechende Reaktion zeigt auch der
Endiolester und der Acetolester.Die beiden letzt
genannten Reaktionen treten hinter die anderen stark
zurück.
Endiolester und Allenolester unterliegen leicht
der Polymerisation.
Ein Nachweis auf monomeren Propargylester bezw.
monomeren Propargylalkohol war immer negativ.

Zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen
Trennung von Acetol und Akrolein,d.h. also auch zum
Nachweis und zur Trennung von Endiolester und Allenol=
ester-Endiolester gibt bei der Verseifung Acetol und
Allenolester Akrolein-wurde von uns eine Methode
mit Phenylhydrazin ausgearbeitet.Acetol gibt mit
Phenylhydrazin das Bis-Phenylhydrazon des Acetols,
während Akrolein das Phenylpyrazolin bildet.
Das Bis-Phenylhydrazon und das Phenylpyrazolin
können auf Grund ihrer Löslichkeiten getrennt
werden.

Tag der mündl. Prüfung:

14. Dez. 1954

RUDOLF BAEHR DRUCK- UND WERBETECHNIK
WÜRZBURG EGLOFFSTEINSTR. 5